

Benzimidazol wurde nach *H. Pauli* und *K. Gunderman*¹⁾ aus *o*-Phenylendiamin durch Kochen mit konzentrierter Ameisensäure erhalten und durch Destillation im Vakuum und durch 2-maliges Umkrystallisieren aus einem Benzol-Toluolgemisch (1:1) gereinigt. Smp. 173,3° (korr.).

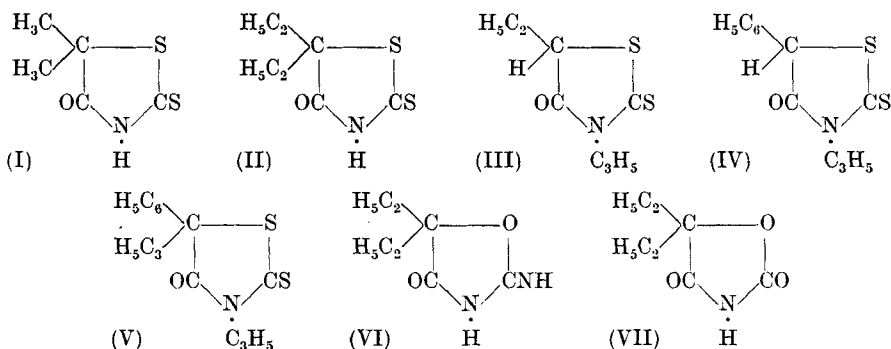
Basel, Anstalt für Anorganische Chemie.

18. Zur Kenntnis der Eigenschaften isosterer und strukturähnlicher Verbindungen VI²⁾. Über einige Derivate des Thiazols und des Oxazols

von *H. Erlenmeyer* und *A. Kleiber*.

(30. XII. 37.)

Von *H. Erlenmeyer* und *H. v. Meyenburg*³⁾ wurden einige 2,4-Dioxo-5,5-dialkyl-thiazolidine hergestellt, die, wie die pharmakologische Prüfung ergab, narkotische Eigenschaften besitzen. Im Zusammenhang hiermit interessierten uns noch einige Rhodanine und Oxazolidine, über deren Darstellung wir im folgenden berichten.



4-Oxo-2-thion-5,5-dimethyl-thiazolidin (I)⁴⁾.

α -Bromisobuttersäure wird in alkoholischer Lösung mit einer Suspension von dithiocarbaminsaurem Ammonium in Alkohol versetzt und während 12 Stunden bei 60° gehalten. Nach der Entfernung des ausgeschiedenen Ammoniumbromids und des Alkohols wird der Rückstand in Äther aufgenommen. Die beim Verdampfen des Äthers verbleibenden Krystalle, aus Petroläther und sodann aus

¹⁾ B. 41, 4011 (1908).

²⁾ III. Helv. 20, 1388 (1937); IV. Helv. 20, 1446 (1937); V. Helv. 21, 108 (1938).

³⁾ loc. cit. III. Mitteilung.

⁴⁾ Über in 3-Stellung substituierte Derivate dieser Verbindung siehe *J. v. Braun*, B. 35, 3385 (1902).

Methylalkohol umkrystallisiert, ergeben Krystallnadeln vom Smp. 129°.

4,015 mg Subst. gaben 5,525 mg CO₂ und 1,605 mg H₂O
 4,375 mg Subst. gaben 0,3606 cm³ N₂ (26°, 725 mm)
 22,045 mg Subst. gaben 64,135 mg BaSO₄
 C₅H₇ONS₂ Ber. C 37,27 H 4,35 N 8,70 S 39,75%
 Gef. „ 37,53 „ 4,47 „ 8,71 „ 39,96%

4-Oxo-2-thion-5,5-diäthyl-thiazolidin (II).

Die Verbindung wird in entsprechender Weise durch Kondensation von Diäthylbromessigsäure und Ammoniumdithiocarbaminat erhalten. Durch Umkrystallisieren aus Wasser erhält man farblose Krystalle vom Smp. 106°.

4,270 mg Subst. gaben 6,985 mg CO₂ und 2,325 mg H₂O
 3,805 mg Subst. gaben 0,2548 cm³ N₂ (27°, 719 mm)
 19,315 mg Subst. gaben 47,555 mg BaSO₄
 C₇H₁₁ONS₂ Ber. C 44,44 H 5,82 N 7,40 S 33,86%
 Gef. „ 44,62 „ 6,09 „ 7,20 „ 33,82%

3-Allyl-4-oxo-2-thion-5-äthyl-thiazolidin (III).

Ausgehend von 5 Äthyl-rhodanin lässt sich in alkalischer Lösung durch Einwirkung von Allylbromid eine ölige Abscheidung erzielen, die nach der Isolierung und Reinigung durch Destillation im Vakuum ein bei 160° (11 mm) siedendes Öl ergibt.

5,065 mg Subst. gaben 8,870 mg CO₂ und 2,580 mg H₂O
 4,495 mg Subst. gaben 0,2896 cm³ N₂ (26°, 716 mm)
 22,190 mg Subst. gaben 51,090 mg BaSO₄
 C₈H₁₁ONS₂ Ber. C 47,76 H 5,47 N 6,96 S 31,84%
 Gef. „ 47,77 „ 5,70 „ 6,68 „ 31,63%

Beim alkalischen Abbau¹⁾ der Verbindung treten keine Rhodan-Ionen auf, so dass angenommen werden muss, die Allylierung sei in 3- und nicht in 5-Stellung erfolgt.

3-Allyl-4-oxo-2-thion-5-phenyl-thiazolidin (IV).

5-Phenyl-rhodanin, aus Phenyl-bromessigsäure und Ammoniumdithiocarbaminat gewonnen²⁾, wird in alkalischer Lösung mit Allylbromid zur Reaktion gebracht. Die sich abscheidenden Krystalle, aus Alkohol umkrystallisiert, zeigen einen Smp. von 118°.

4,230 mg Subst. gaben 8,975 mg CO₂ und 1,800 mg H₂O
 5,240 mg Subst. gaben 0,2744 cm³ N₂ (31°, 724 mm)
 19,230 mg Subst. gaben 35,590 mg BaSO₄
 C₁₂H₁₁ONS₂ Ber. C 57,82 H 4,41 N 5,62 S 25,72%
 Gef. „ 57,80 „ 4,76 „ 5,60 „ 25,42%

Der alkalische Abbau ergibt hier gleichfalls keine Rhodan-Ionen.

¹⁾ Siehe J. Ginsburg und S. Bondzynski, B. 19, 114 (1886); M. Nencki, B. 17, 2280 (1884).

²⁾ Wheeler und Johnson, Am. Soc. 24, 688 (1902), erhielten 5-Phenyl-rhodanin aus Phenyl-brommalonsäure-diäthylester mit Kaliumrhodanid und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit Thioessigsäure.

3-Allyl-4-oxo-2-thion-5,5-phenyl-allyl-thiazolidin (V).

Löst man 3-Allyl-5-phenyl-rhodanin erneut in verdünnter Natronlauge und fügt ein weiteres Mol Allylbromid hinzu, so scheidet sich beim Schütteln nach einiger Zeit ein Öl ab. Nach der Abtrennung wird dieses in Äther aufgenommen und das aus der ätherischen Lösung isolierte Öl einer Destillation im Vakuum unterworfen. Sdp. 205—207° (10 mm).

3,045 mg Subst. gaben 0,135 cm³ N₂ (18,5°, 731 mm)
C₁₅H₁₅ONS₂ Ber. N 4,84 Gef. N 4,99%

4-Oxo-2-imino-5,5-diäthyl-oxazolidin (VI).

W. Traube¹⁾ gewann durch Kondensation von Glykolsäure-äthylester mit alkoholischer Guanidinlösung 4-Oxo-2-imino-oxazolidin. In ganz entsprechender Weise erhalten wir, ausgehend von Diäthylxyessigester in alkoholischer Lösung, mit einer alkoholischen Guanidinlösung eine Kondensation. Nach der Entfernung des überschüssigen Alkohols wurde eine Abscheidung von Krystallen erzielt. Die Verbindung, aus Wasser umkrystallisiert, lässt sich in Form weisser Krystalle vom Smp. 237° gewinnen.

3,390; 3,315 mg Subst. gaben 0,5733; 0,5463 cm³ N₂ (31°, 720 mm; 22°, 719 mm)
C₇H₁₂O₂N₂ Ber. N 17,95 Gef. N. 17,99; 18,04%

2,4-Dioxo-5,5-diäthyl-oxazolidin (VII).

Die Überführung des 4-Oxo-2-imino-5,5-diäthyl-oxazolidin in die entsprechende 2,4-Dioxo-Verbindung wurde durch Behandlung mit 30-proz. Schwefelsäure in der Wärme erreicht. Das sich abscheidende Öl wird in Äther aufgenommen, die Lösung getrocknet und nach Verjagen des Äthers die zähflüssige Verbindung einer Destillation im Vakuum unterworfen. 2,4-Dioxo-5,5-diäthyl-oxazolidin siedet bei 157° (12 mm).

4,290 mg Subst. gaben 8,395 mg CO₂ und 2,715 mg H₂O
4,205 mg Subst. gaben 0,3405 cm³ N₂ (28°, 722 mm)
C₇H₁₁O₃N Ber. C 53,50 H 7,01 N 8,91%
Gef. „ 53,37 „ 7,08 „ 8,72%

Über die pharmakologischen Eigenschaften der in der III. Mitteilung erwähnten Dioxo-thiazolidine und der hier angegebenen Verbindungen berichten wir zusammenhängend in einer späteren Veröffentlichung.

Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

¹⁾ B. 46, 2077 (1913).